

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-230353

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(51)Int.Cl.⁶

G 02 F 1/1337

識別記号

5 2 0

庁内整理番号

F I

G 02 F 1/1337

技術表示箇所

5 2 0

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-32204

(22)出願日 平成8年(1996)2月20日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 保田 慶友

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 河村 繁生

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶配向剤

(57)【要約】

【課題】 液晶配向性が良好であり、長期に亘る保存安定性に優れ、かつ印刷時の環境温度が変化した場合でも良好な塗膜均一性を与える液晶配向剤溶液組成物を提供すること。

【解決手段】 (1) テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸および該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるイミド系重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体、

(2) N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類および1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の第1の溶剤、および(3)フェニルエーテル系溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の第2の溶剤とを含有してなる均一溶液である液晶配向剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸および該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体、
 (2) N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類および1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の第1の溶剤、および(3)下記一般式(1)

【化1】



[式(1)中、R¹は炭素数2または3のアルキレン基を示し、R²は炭素数1～4のアルキル基、アセチル基またはプロピオニル基を示し、R³は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基またはハロゲン原子を示し、aは1または2を示し、bは0～5の整数である。]で表されるフェニルエーテル系溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の第2の溶剤とを含有してなる溶液であることを特徴とする液晶配向剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子の液晶配向膜を形成するために用いる液晶配向剤に関する。さらに詳しくは、液晶配向性が良好であり、長期に亘る保存安定性に優れ、かつ印刷時の環境温度が変化した場合でも良好な塗膜均一性を与える液晶配向剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、透明導電膜を介して液晶配向膜が表面に形成されている2枚の基板の間に、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、前記液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に90度捻れるようにしたTN(Twisted Nematic)型液晶セルを有するTN型液晶表示素子が知られている。このTN型液晶表示素子などの液晶表示素子における液晶の配向は、通常、ラビング処理により液晶分子の配向能が付与された液晶配向膜により実現される。ここに、液晶表示素子を構成する液晶配向膜の材料としては、従来より、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの樹脂が知られている。特にポリイミドは、耐熱性、液晶との親和性、機械的強度などに優れているため多くの液晶表示素子に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来知られているポリアミック酸やその脱水閉環したイミド化重合体を含有する液晶配向剤を塗布して得られる液晶配向膜を用いて液晶表示素子を作製した場合、印刷時の環境温度などの変化によって膜厚ムラが生じ、液晶表示素

子の表示特性に悪影響を与えるという問題を有している。また、液晶配向剤の保存安定性が悪いため、保存中に溶液の粘度変化が生じ、印刷時に膜厚のバラツキを生じてしまうという問題を有している。

【0004】本発明は、以上のような事情に基いてなされたものであって、本発明の第1の目的は、ラビング処理などの配向処理によって液晶分子の配向能が確実に付与され、優れた液晶配向性を有する液晶表示素子を構成することができる液晶配向剤を提供することにある。本発明の第2の目的は、長期に亘る保存安定性に優れた液晶配向剤を提供することにある。本発明の第3の目的は、印刷時の環境温度が変化した場合でも良好な塗膜均一性を与える液晶配向剤を提供することにある。

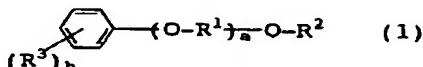
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的は、下記の液晶配向剤により達成される。

(1) テトラカルボン酸二無水物(以下、「化合物(I)」とする)とジアミン化合物(以下、「化合物(II)」とする)とを反応させて得られるポリアミック酸(以下、「特定重合体(I)」とする)および該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるイミド化重合体(以下、「特定重合体(II)」とする)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体、(2) N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類および1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の第1の溶剤、および(3)下記一般式(1)

【0006】

【化2】



【0007】[式(1)中、R¹は炭素数2または3のアルキレン基を示し、R²は炭素数1～4のアルキル基、アセチル基またはプロピオニル基を示し、R³は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基またはハロゲン元素を示し、aは1または2を示し、bは0～5の整数である。]で表されるフェニルエーテル系溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の第2の溶剤とを含有してなる溶液であることを特徴とする液晶配向剤によって達成される。

【0008】以下、本発明についてその詳細を説明する。本発明の液晶配向剤は、化合物(I)と化合物(II)とを反応させることにより得られる特定重合体

(I)および/または特定重合体(II)よりなるものである。

【0009】<化合物(I)>特定重合体(I)の合成反応に供される上記化合物(I)は、テトラカルボン酸二無水物であり、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無

3

水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテ
トラカルボン酸二無水物、1, 3-ジクロロ-1, 2, 3,
4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2,
3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、
3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸
二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロヘキサ
酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナ
-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフラン
テトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテ
トラヒドロフラン)-3-メチル-3-シクロヘキセン
-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2, 2,
2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボ
ン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ
-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン
ル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、
1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-
5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン
ル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、
1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-
5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン
ル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、
1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-
5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン
ル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、
1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-
5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン
ル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、
1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-
5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン
ル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、
1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-
5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン
ル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンなどの
脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【0010】ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'
一ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3',
4, 4'—ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水
物、1, 4, 5, 8—ナフタレンテトラカルボン酸二無水
物、2, 3, 6, 7—ナフタレンテトラカルボン酸二無水
物、3, 3', 4, 4'—ビフェニルエーテルテトラカルボ
ン酸二無水物、3, 3', 4, 4'—ジメチルジフェニルシ
ランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'—テト
ラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2,
3, 4—フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'—ビ
ス(3, 4—ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスル
フィド二無水物、4, 4'—ビス(3, 4—ジカルボキシ
フェノキシ)ジフェニルスルホニ二無水物、4, 4'—ビ
ス(3, 4—ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロ
パン二無水物、3, 3', 4, 4'—ペーフルオロイソプロ

ピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレンビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレンビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコールービス(アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコールービス(アンヒドロトリメリテート)、1, 4-ブタンジオールービス(アンヒドロトリメリテート)、1, 6-ヘキサンジオールービス(アンヒドロトリメリテート)、1, 8-オクタンジオールービス(アンヒドロトリメリテート)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンービス(アンヒドロトリメリテート)、3, 6-ビス(アンヒドロトリメリテート)コレスタンなどの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

【0011】これらのうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸

20 二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタ
ンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペ
ンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカル
ボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2, 5-ジ
オキソテトラヒドロフラン)-3-メチル-3-シクロ
ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、1, 3, 3 a,
4, 5, 9 b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,
5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]
フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b-ヘキ

30 サヒドロー-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フランイル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、ビシクロ[2,2,2]-オクトー-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタンおよび1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が特に良好な液晶配向性を示すことから好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

40 【0012】<化合物(II)>特定重合体(I)の合成
 反応に供される上記化合物(II)は、ジアミン化合物であり、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾ

5

フェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-*(p*-フェニレンジイソプロピデン)ビスアニリン、4,4'-*(m*-フェニレンジイソプロピデン)ビスアニリン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、2,7-ジアミノフルオレンなどの芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-ビス*

6

* (アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,2-エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0^{2,7}]ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリルアミン)などの脂肪族または脂環族ジアミン；

【0013】

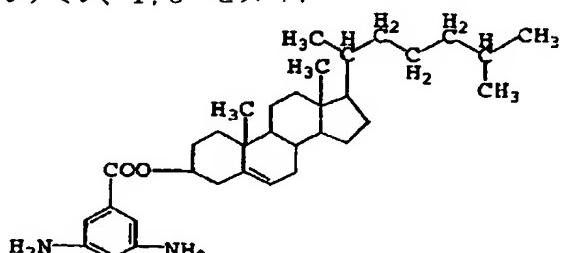
 $\text{H}_2\text{N}-\text{(CH}_2\text{)}_p-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O}_q-\text{Si}(\text{R})_2-\text{(CH}_2\text{)}_p-\text{NH}_2$

【0014】 [式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、シクロヘキシリル基などのシクロアルキル基またはフェニル基などのアリール基のような炭素数1~12の炭化水素基を示し、pは1~3、qは

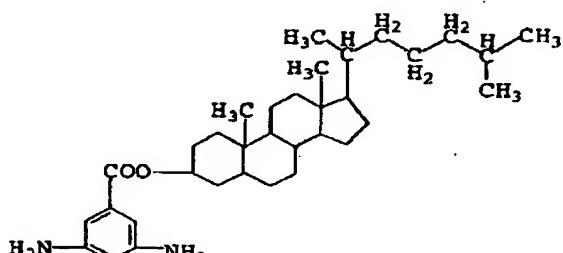
20 1~20のそれぞれ整数を示す]で表されるジアミノオルガノシロキサンおよび；下記式(2)~(8)

【0015】

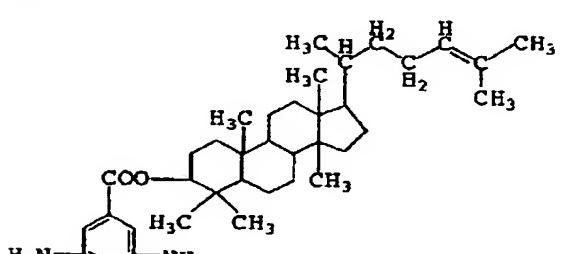
【化3】



(2)



(3)



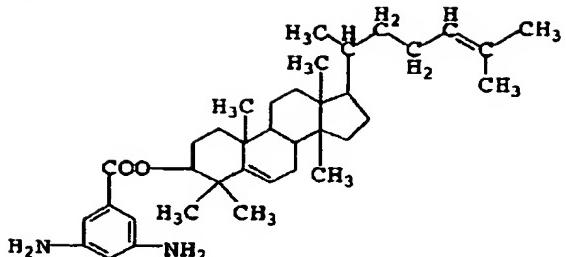
(4)

【0016】

【化4】

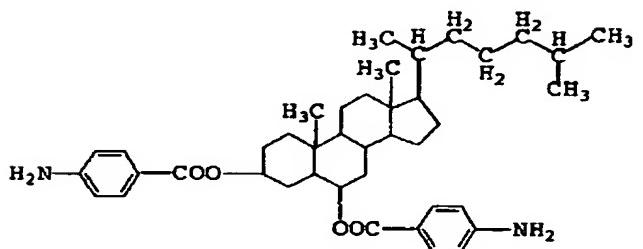
7

(5)

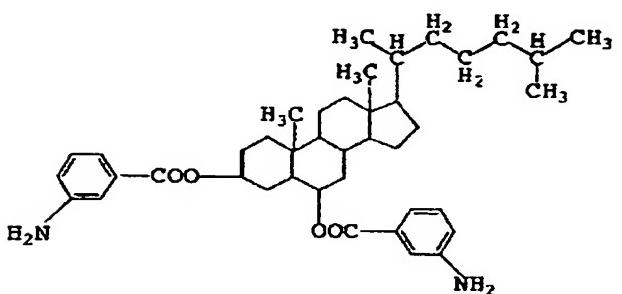


8

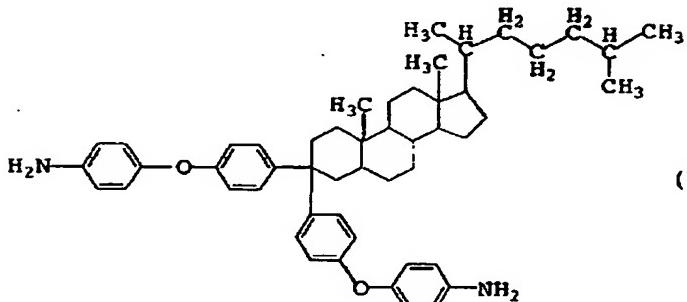
(5)



(6)



(7)



(8)

【0017】で表されるステロイド骨格を含有するジアミンなどを挙げることができる。これらの内、p-フェニレンジアミン、4,4'-(ジアミノジフェニルメタントン、4,4'-(ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリルアミン)および上記式(2)～(8)で表されるジアミンが特に良好な液晶配向性を示すことから好ましい。これらは単独または2種以上

を組み合わせて使用できる。また、これらジアミンは市販品をそのまま使用しても、再還元して使用してもよい。

【0018】<化合物(I)と化合物(II)の使用割合>
40 特定重合体(I)の合成反応に供される化合物(I)と化合物(II)との使用割合は、化合物(II)に含まれるアミノ基1当量に対して、化合物(I)に含まれる酸無水物基が0.2～2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3～1.4当量となる割合である。化合物(I)に含まれる酸無水物基の割合が0.2当量未満の場合および2当量を超える場合のいずれにおいても、得られる重合体の分子量が小さくなりすぎ、液晶配向剤の塗布性が劣るものとなる場合がある。

【0019】<特定重合体(I)の合成>本発明の液晶配向剤を構成する特定重合体(I)は、化合物(I)と

化合物(II)との反応により合成される。特定重合体(I)の合成反応は、有機溶媒中で、通常0~150°C、好ましくは0~100°Cの温度条件下で行われる。反応温度が0°C以下であると化合物の溶剤に対する溶解性が劣り、150°Cを超えると得られる重合体の分子量が低下する。

【0020】特定重合体(I)の合成に用いられる有機溶媒としては、化合物(I)、化合物(II)および反応で生成する特定重合体(I)を溶解し得るものであれば特に制限はなく、例えば γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒;m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。

【0021】有機溶媒の使用量(a)としては、反応原料である化合物(I)と化合物(II)との総量(b)が反応溶液の全量(a+b)に対して0.1~30重量%になるような量であることが好ましい。

【0022】なお、上記有機溶媒には、特定重合体(I)の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などを、生成する特定重合体(I)が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサン、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレンギリコール、エチレンギリコールモノメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレンギリコールメチルエーテル、エチレンギリコールエチルエーテル、エチレンギリコール-n-プロピルエーテル、エチレンギリコール-i-プロピルエーテル、エチレンギリコール-n-ブチルエーテル、エチレンギリコール-n-ヘキシリエーテル、エチレンギリコールジメチルエーテル、エチレンギリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレンギリコールジメチルエーテル、ジエチレンギリコールジエチルエーテル、ジエチレンギリコールモノメチルエーテル、ジエチレンギリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレンギリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレンギリコールメチルエーテルアセテート、エチレンギリコールエチルエーテルアセテート、エチレンギリコール-n-プロピルエーテルアセテート、エチレンギリコール-i-プロピルエーテルアセテート、エチレンギリコ

ール-n-ブチルエーテルアセテート、エチレンギリコール-n-ヘキシリエーテルアセテート、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペントノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-エチル-3-メトキシブタノール、2-メチル-2-メトキシブタノール、3-メチル-3-エトキシブタノール、3-エチル-3-エトキシブタノール、2-メチル-2-メトキシブタノール、2-エチル-2-エトキシブタノール、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。

【0023】以上の合成反応によって、特定重合体(I)を溶解してなる重合体溶液が得られる。そして、この重合体溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥することにより特定重合体(I)を得ることができる。また、この特定重合体(I)を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出する工程を1回または数回行うことにより、特定重合体(I)の精製を行うことができる。

【0024】<特定重合体(II)>本発明の液晶配向剤を構成する特定重合体(II)は、下記方法(1)~(3)により調製することができる。なお、特定重合体(II)は、一般的にはポリイミドを意味するが、下記方法(2)において、ポリイソイミドが生成する場合があり、本明細書における特定重合体(II)は「ポリイミド」と「ポリイソイミド」とを意味するが、合成の容易性からポリイミドであることが好ましい。

【0025】方法(1):特定重合体(I)を加熱する方法。この方法における加熱温度は、通常60~200°Cとされ、好ましくは100~170°Cとされる。加熱温度が60°C未満ではイミド化反応が十分に進行せず、加熱温度が200°Cを超えると得られる特定重合体(I)の分子量が小さくなることがある。

【0026】方法(2):特定重合体(I)を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し、必要に応じて加熱する方法。この方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、特定重合体(I)の繰り返し単位1モルに対して1.6~20モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コ

リジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.5~1.0モルとするのが好ましい。また、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、特定重合体(I)の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。なお、この方法の場合、特定重合体(I)は、精製されたものである必要はなく、特定重合体(I)の合成反応溶液をそのまま反応に供することもできる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、通常0~180°C、好ましくは60~150°Cとされる。

【0027】方法(3)：テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを混合し、必要に応じて加熱することによって縮合させる方法。この方法に使用されるジイソシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート化合物；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、1,2-ジフェニルエタン-p,p'-ジイソシアネート、2,2-ジフェニルプロパン-p,p'-ジイソシアネート、2,2-ジフェニル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-p,p'-ジイソシアネート、2,2-ジフェニルブタン-p,p'-ジイソシアネート、ジフェニルジクロロメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルフルオロメタン-4,4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4,4'-ジイソシアネート、N-フェニル安息香酸アミド-4,4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物を挙げることができ、これらは、単独でまたは2種以上組合せて用いることができる。なお、この方法には特に触媒は必要とされず、反応温度は、通常50~200°C、好ましくは100~160°Cである。このようにして得られる重合体溶液に対し、特定重合体(I)の精製方法と同様の操作を行うことにより、特定重合体(II)を精製することができる。

【0028】<重合体の固有粘度>以上のようにして得られる特定重合体(I)および特定重合体(II)の固有粘度(30°C, N-メチル-2-ピロリドン中で測定。以下において同じ。)は、通常0.05~1.0d1/g、好ましくは0.05~5d1/gである。

【0029】<末端修飾型の重合体>本発明の液晶配向剤を構成する特定重合体(I)および/または特定重合体(II)は、末端修飾型の重合体であってもよい。この末端修飾型の重合体は、分子量が調節され、本発明の効果が損われることなく、液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。末端修飾型の重合体は、特定重合体(I)を合成する際に、酸無水物、モノアミン化合物

またはモノイソシアネート化合物を反応系に添加することにより合成することができる。

【0030】末端修飾型の重合体を得るために特定重合体(I)を合成する際の反応系に添加される酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、n-デシルサクシニック酸無水物、n-ドデシルサクシニック酸無水物、n-テトラデシルサクシニック酸無水物、n-ヘキサデシルサクシニック酸無水物などを挙げることができる。また、反応系に添加されるモノアミンとしては、例えばアニリン、シクロヘキシリジン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシリジン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-エイコシルアミンなどを挙げることができる。また、モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを挙げることができる。

【0031】<液晶配向剤>本発明の液晶配向剤は、代表的には、上記の特定重合体(I)および/または特定重合体(II)を、後述する第1の溶剤に溶解し、得られる溶液にさらに第2の溶剤を添加して溶液とすることによって調製される。しかし、この方法に限られるものではなく、例えば特定重合体を第1の溶剤と第2の溶剤との混合物中に溶解する方法、特定の重合体を第2の溶剤に溶解して得られる溶液に第1の溶剤を添加する方法、特定重合体の一部を第1の溶剤に溶解して得られる溶液と、特定重合体の残部を第2の溶剤に溶解して得られる溶液とを混合する方法など、種々の方法を利用することができる。そして、本発明の液晶配向剤は、ポリアミック酸またはイミド化重合体よりなる特定重合体を含有することにより、液晶配向膜を形成することができる。

【0032】<特定重合体の濃度>液晶配向剤を構成する特定重合体の溶液において、当該特定重合体の含有割合は、好ましくは1~10重量%、特に好ましくは3~8重量%である。この割合が1重量%未満の場合には、形成される液晶配向膜の膜厚が過少となって薄膜にピンホールが形成される場合があり、一方、10重量%を越える場合には、当該液晶配向剤は粘度が高いものとなり、膜厚の均一性の高い薄膜を形成することが困難となる場合がある。

【0033】<第1の溶剤>第1の溶剤としては、N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類および1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類のうち少なくとも1種が用いられる。ここで、N-アルキル-2-ピロリドン類としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドンなどが挙げられる。ラクトン類としては、例えばα-ブチロラクトンなどが挙

げられる。また、1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類としては、例えば1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。その使用割合は、液晶配向剤において通常29～95重量%、好ましくは35～95重量%である。この第1の溶剤の使用割合が29重量%未満では、特定重合体を十分溶解させることができ難となる場合があり、一方、この割合が95重量%を越える場合には、相対的に第2の溶剤の使用割合が小さくなるため、膜厚の均一性の高い薄膜を形成することが困難となる場合がある。

【0034】<第2の溶剤> 第2の溶剤は、上記式

(1) で表されるフェニルエーテル系溶剤である。かかる溶剤の具体例としては、エチレングリコールメチルフェニルエーテル、エチレングリコールエチルフェニルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルフェニルエーテル、エチレングリコールイソプロピルフェニルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルフェニルエーテル、エチレングリコールイソブチルフェニルエーテル、エチレングリコール-t-ブチルフェニルエーテルなどのエチレングリコールジエーテル系溶剤；ジエチレングリコールメチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルフェニルエーテル、ジエチレングリコール-n-ブロピルフェニルエーテル、ジエチレングリコールイソブロピルフェニルエーテル、ジエチレングリコール-n-ブチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールイソブチルフェニルエーテル、ジエチレングリコール-t-ブチルフェニルエーテルなどのジエチレングリコールジエーテル系溶剤；プロピレングリコールメチルフェニルエーテル、プロピレングリコールエチルフェニルエーテル、プロピレングリコール-n-ブロピルフェニルエーテル、プロピレングリコールイソブロピルフェニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルフェニルエーテル、ジプロピレングリコールエチルフェニルエーテル、ジプロピレングリコール-n-ブロピルフェニルエーテル、ジプロピレングリコールイソブロピルフェニルエーテル、ジプロピレングリコール-t-ブチルフェニルエーテルなどのジプロピレングリコールジエーテル系溶剤；エチレングリコールフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールフェニルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールフェニルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールフェニルエーテルアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテルプロピオネート、ジプロピレングリコールフェニルエーテルアセテート、ジプロピレ

ングリコールフェニルエーテルプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル系溶剤を挙げることができる。

【0035】 これらのうち、エチレングリコールメチルフェニルエーテル、エチレングリコールエチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールメチルフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルフェニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルフェニルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテルアセテートおよびプロピレングリコールフェニルエーテルアセテートが特に好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】 この第2の溶剤の使用割合は、液晶配向剤において、通常4～70重量%、好ましくは4～64重量%である。この割合が70重量%を越えると、相対的に第1に溶剤の使用割合が小さくなるため、特定重合体が十分に溶解されず、得られる溶液が析出物やゲル分が生じたものとなる場合がある。一方、この割合が4重量%未満では、膜厚の均一性の高い薄膜を形成することが困難となる場合がある。

【0037】 本発明の液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の溶剤を添加しても良い。かかる他の溶剤としては、特定重合体(I)の合成に用いられる貧溶媒を例示することができる。他の溶剤の使用割合は、液晶配向剤において、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。本発明の液晶配向剤は、特定重合体(I)および/または特定重合体(II)を含有するものであるが、基板表面との接着性を向上させる観点から、官能性シラン含有化合物を含有していてもよい。

【0038】 このような官能性シラン含有化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノ

プロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。さらに、特開昭63-291922号公報に記載されているテトラカルボン酸二無水物とアミノ基含有シラン化合物との反応物などが含有されていてもよい。

【0039】<液晶表示素子の製造>本発明の液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

【0040】(1) パターニングされた透明電極が設けられた基板の透明電極側に、液晶配向剤をロールコーティング法、スピナーフラス法、印刷法などで塗布し、80～250℃、好ましくは120～200℃の温度で加熱して塗膜を形成させる。この塗膜の膜厚は、通常、0.001～1μm、好ましくは0.005～0.5μmである。上記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムからなる透明基板を用いることができる。

【0041】(2) 形成された塗膜は、ナイロン、レヨンなどの合成繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行うことにより、液晶分子の配向能が塗膜に付与された液晶配向膜となる。また、ラビング処理による方法以外に、塗膜表面に偏光UVを照射する方法や、Langmuir-Blodgett法、一軸延伸法などで塗膜を得る方法などにより、液晶配向膜を形成することもできる。

【0042】(3) 上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚作製し、その2枚をそれぞれの液晶配向膜における配向方向が直交または逆平行となるよう間隙(セルギャップ)を介して対向させ、基板の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルとする。この液晶セルの外表面に、偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように偏光板を張り合わせることにより液晶表示素子とされる。

【0043】上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。上記液晶としては、ネマティック型液晶、スマートリッピング型液晶などを挙げることができ、その中でもネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシップベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン

系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15(Merck Ltd.)として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【0044】液晶セルの外表面に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例および比較例により作製された各液晶表示素子について、①液晶表示素子の液晶配向性、②液晶配向剤を用いて印刷した塗膜の均一性および③液晶配向剤の保存安定性について評価した。

【0046】[液晶表示素子の液晶配向性] 電圧をオン・オフさせた時の液晶セル中の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判定した。

【0047】[液晶配向剤を用いて印刷した塗膜の均一性] 25℃および35℃の環境で印刷した塗膜に関して、触針式膜厚計を用いて、塗膜の平均膜厚および最大膜厚と最小膜厚との差(バラツキ)を測定した。

【0048】[液晶配向剤の保存安定性] 25℃の恒温槽中に液晶配向剤を6ヶ月間放置し、放置前と放置後の液晶配向剤の粘度をE型粘度計を用いて測定した。

【0049】合成例1

2,3,5-トリカルボキシシクロヘキサン二無水物4.4.8g、p-フェニレンジアミン21.0gおよび3,5-ジアミノ安息香酸コレステリル3.1gをN-メチル-2-ピロリドン620gに溶解させ、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈殿させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、固有粘度1.21dl/gの特定重合体(Ia)66.0gを得た。

【0050】合成例2

合成例1で得られた特定重合体(Ia)30.0gを570gのγ-ブチロラクトンに溶解し、34.4gのピリジンと26.6gの無水酢酸を添加し、110℃で3時間脱水閉環反応を行った。次いで、反応生成液を合成例1と同様に沈殿させ、固有粘度1.30dl/gの特定重合体(IIa)27.0gを得た。

【0051】合成例3

合成例1において、p-フェニレンジアミンの代わりに

4,4'-ジアミノジフェニルメタン38.4gとした以外は、合成例1と同様にして特定重合体(Ib)を得、さらにこの特定重合体(Ib)を用いて合成例2と同様にして、固有粘度1.24d1/gの特定重合体(IIb)26.2gを得た。

【0052】合成例4

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物をシクロブタンテトラカルボン酸二無水物39.2g、ジアミンを2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン82.1gとした以外は合成例1と同様にして、固有粘度1.46d1/gの特定重合体(Ic)115.5gを得た。

【0053】合成例5

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物を1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン60.0gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体(Id)を得、さらにこの特定重合体(Id)を用いて合成例2と同様にして、固有粘度1.16d1/gの特定重合体(IIId)26.2gを得た。

【0054】合成例6

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物をピロメリット酸二無水物43.6gとした以外は合成例1と同様にして、固有粘度1.66d1/gの特定重合体(Ie)64.5gを得た。

【0055】実施例1

(1) 液晶配向剤の調製

合成例1で得られた特定重合体(Ia)5gを第1の溶剤N-メチル-2-ピロリドン71gと第2の溶剤エチレングリコールメチルフェニルエーテル49gに溶解させて、固体分濃度4.0重量%の溶液とし、この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過し、液晶配向剤を調製した。この液晶配向剤において特定重合体の含有割合は4.0重量%、第1の溶剤の含有割合は56.8重量%、および第2の溶剤の含有割合は39.2重量%である。

【0056】この液晶配向剤を、ガラス基板の一面に設けられたITO膜からなる透明電極上に液晶配向膜塗布用印刷機を用いて塗布し、180℃で1時間乾燥することにより、塗膜を形成した。この塗膜の膜厚の状態は、25℃の環境下では平均膜厚が500オングストローム、最大較差の値が12オングストローム、35℃の環境下では平均膜厚480オングストローム、最大較差の

値が13オングストロームであった。

【0057】(3) 液晶配向膜の形成

形成された塗膜の表面に対し、レーヨン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンを用いてラビング処理を行うことにより、液晶分子の配向能を当該塗膜に付与して液晶配向膜を形成した。ここで、ラビング処理条件は、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒、毛足押し込み長さ0.4mmであった。

【0058】(4) 液晶表示素子の作製

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚作製し、それぞれの基板の外縁部に、直径17μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、それぞれの液晶配向膜におけるラビング方向が直交となるように2枚の基板を間隙を介して対向配置し、外縁部同士を当接させて圧着して接着剤を硬化させた。基板表面および外縁部の接着剤により区画されたセルギャップ内に、ネマティック型液晶(メルク・ジャパン社製、MLC-2002)を充填し、次いで、注入孔をエポキシ系接着剤で封止して液晶セルを構成した。次いで、液晶セルの外表面、すなわち、液晶セルを構成するそれぞれの基板の他面に、偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致するよう偏光板を貼り合わせることにより、液晶表示素子を作製した。以上のようにして作製された液晶表示素子について、液晶配向性を調べたところ、動作電圧をオン・オフさせた時に液晶表示素子中に異常ドメインは認められず、優れた配向性を有するものであることが認められた。また、当該液晶配向剤について保存安定性を調べたところ、当初の粘度は41cP、25℃で6ヶ月放置後の粘度も41cPであり、優れた保存安定性を有することが認められた。これらの結果を表1に示す。

【0059】実施例2～18、比較例1～2

表1、表2および表3に示す処方に従い、合成例2～6で得られた特定重合体(I)または特定重合体(II)を用い、実施例1と同様にして液晶配向剤を調製した。次いで、このようにして得られた液晶配向剤の各々を用い、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製した。得られた液晶配向剤の各々について、形成される塗膜の膜厚の状態、液晶表示素子の配向性および保存安定性について評価した。結果を表1、表2および表3に示す。

【0060】

【表1】

	特定 重合体 (wt%)	第1の 溶剤 (wt%)	第2の 溶剤 (wt%)	膜 厚			液晶 配向性	液晶配向剤 溶液粘度 (cP)	
				25°C 平均 (Å)	25°C 最大 較差 (Å)	35°C		放置 前	放置 後
実施例1	la 4.0	(f) 56.8	(a) 39.2	500 480	12 13	12	良好	41	41
	ll a 4.0	(f) 56.8	(a) 39.2	510 485	12 15	15	良好	43	43
" 2	ll a 4.0	(o) 56.8	(a) 39.2	505 498	10 11	11	良好	42	42
	ll a 4.0	(n) 56.8	(a) 39.2	510 500	10 11	11	良好	41	41
" 3	ll a 4.0	(o) 56.8	(a) 39.2	495 476	13 17	17	良好	40	40
	ll a 4.0	(n) 56.8	(a) 39.2	730 686	22 24	24	良好	90	90
" 4	ll a 4.0	(n) 56.8	(a) 39.2	1100 1040	35 38	38	良好	280	280
	ll a 1.0	(n) 59.8	(a) 39.2	250 230	8 12	12	良好	5	5
" 5	ll a 4.0	(n) 56.8	(b) 39.2	500 475	13 15	15	良好	41	41
	ll a 4.0	(n) 56.8	(c) 39.2	500 485	14 15	15	良好	41	41
" 6	ll a 7.9	(n) 52.9	(a) 39.2	730 686	22 24	24	良好	90	90
	ll a 9.8	(n) 51.0	(a) 39.2	1100 1040	35 38	38	良好	280	280
" 7	ll a 1.0	(n) 59.8	(a) 39.2	250 230	8 12	12	良好	5	5
	ll a 4.0	(n) 56.8	(b) 39.2	500 475	13 15	15	良好	41	41
" 8	ll a 1.0	(n) 59.8	(c) 39.2	500 485	14 15	15	良好	41	41
	ll a 4.0	(n) 56.8	(a) 39.2	730 686	22 24	24	良好	90	90
" 9	ll a 4.0	(n) 56.8	(b) 39.2	1100 1040	35 38	38	良好	280	280
	ll a 4.0	(n) 56.8	(c) 39.2	250 230	8 12	12	良好	5	5
" 10	ll a 4.0	(n) 56.8	(a) 39.2	500 485	13 15	15	良好	41	41
	ll a 4.0	(n) 56.8	(b) 39.2	730 686	22 24	24	良好	90	90

【0061】

30 【表2】

	特定 重合体 (wt%)	第1の 溶剤 (wt%)	第2の 溶剤 (wt%)	膜 厚			液晶 配向性	液晶配向剤 溶液粘度 (cP)	
				25°C 平均 (Å)	25°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
				25°C 最大 較差 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)		放置 前	放置 後
〃11	IIa 4.0	(a) 56.8	(d) 39.2	505	13	495	良好	41	41
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
〃12	IIa 4.0	(f) 56.8	(e) 39.2	500	13	485	良好	41	41
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
〃13	Ia 4.0	(f) 91.0	(a) 5.0	500	20	485	良好	41	41
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
〃14	Ia 4.0	(f) 31.0	(a) 65.0	500	21	476	良好	41	41
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
〃15	Ia 4.0	(f) 31.0	(a) 55.0	500	8	486	良好	41	41
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
〃16	Ic 4.0	(f) 56.8	(a) 39.2	520	13	500	良好	45	45
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
〃17	IId 4.0	(f) 56.8	(a) 39.2	486	12	477	良好	34	34
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
〃18	Ie 4.0	(f) 56.8	(a) 39.2	530	12	519	良好	52	52
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後

【0062】

【表3】

	特定 重合体 (wt%)	第1の 溶剤 (wt%)	第2の 溶剤 (wt%)	膜 厚			液晶 配向性	液晶配向剤 溶液粘度 (cP)	
				25°C 平均 (Å)	25°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
				25°C 最大 較差 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)		放置 前	放置 後
比較例1	Ie 4.0	(f) 96.0	— 0.0	540	68	500	表示 不良 発生	55	39
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後
〃2	Ie 4.0	(f) 56.8	(f) 39.2	520	55	498	表示 不良 発生	56	40
				35°C 平均 (Å)	35°C 最大 較差 (Å)	35°C 平均 (Å)		放置 前	放置 後

【0063】表1、表2および表3において、「特定重合体」の欄、「第1の溶剤」の欄および「第2の溶剤」の欄における上段は用いた溶剤の種類、下段はその割合を重量%で示す。

【0064】また、表1、表2および表3において、第1の溶剤および第2の溶剤および比較用の溶剤の種類は次のとおりである。

第1の溶剤

(イ) N-メチル-2-ピロリドン

(ロ) N-エチル-2-ピロリドン
(ハ) ピーブチロラクトン
(ニ) 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
第2の溶剤

- (a) エチレングリコールメチルフェニルエーテル
- (b) エチレングリコールエチルフェニルエーテル
- (c) ジエチレングリコールメチルフェニルエーテル
- (d) プロピレングリコールメチルフェニルエーテル
- (e) エチレングリコールフェニルエーテルアセテート

(f) プチルセロソルブ

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、特定の重合体、特定の第1の溶剤および特定の第2の溶剤が含有されてなるものであるため、印刷時の環境温度が変化した場合でも膜厚の均一性の高い塗膜を形成することができて、良好な液晶配向性を有する液晶配向膜を形成することができ、しかも保存安定性に優れた液晶配向剤が得られる。また、本発明の液晶配向剤により形成された液晶配向膜に、例えば特開平6-222366号公報や特開平6-281937号公報に示されているような紫外線を照射することによってプレチルト角を変化させるような処理、あるいは特開平5-107544号公報に示されているようなラビング処理を施した液晶配向膜表面にレジスト膜を部分的に形成して先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行うことによって、液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、TN型液晶表示素子に好適に使用できる以外に、使用的液晶を選択することにより、STN (Super Twisted Nematic) 型、SH (Super Homeotropic) 型、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子などにも好適に使用することができる。さらに、本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、種々の装置に有效地に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。

【0066】以上詳述した本発明の好ましい態様につき下記する。

1. テトラカルボン酸二無水物が、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタシテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、ビシクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタンまたは1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物である液晶配向剤。

- c] フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、ビシクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタンまたは1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物である液晶配向剤。
2. ジアミンが、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)または上記式(2)～(8)で表されるジアミンである液晶配向剤。
3. 特定重合体(I)および/または特定重合体(II)1～10重量%と、N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類および1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類から選ばれた少なくとも1種よりなる第1の溶剤29～95重量%と、上記一般式(1)で表されるフェニルエーテル系溶剤からなる第2の溶剤4～70重量%とを含有してなる溶液であることを特徴とする液晶配向剤。
4. 化合物(I)が、エチレングリコールメチルフェニルエーテル、エチレングリコールエチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールメチルフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルフェニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルフェニルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテルアセテートまたはプロピレングリコールフェニルエーテルアセテートである液晶配向剤。

フロントページの続き

(72) 発明者 六鹿 泰顯

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 松木 安生

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成14年12月18日(2002.12.18)

【公開番号】特開平9-230353
【公開日】平成9年9月5日(1997.9.5)
【年通号数】公開特許公報9-2304
【出願番号】特願平8-32204
【国際特許分類第7版】
G02F 1/1337 520
【F I】
G02F 1/1337 520

【手続補正書】
【提出日】平成14年9月10日(2002.9.10)

【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】発明の名称
【補正方法】変更

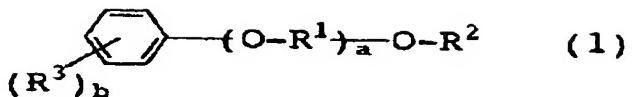
【補正内容】
【発明の名称】液晶配向剤および液晶表示素子

【手続補正2】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更

【補正内容】
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸および該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体、
(2) N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類および1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の第1の溶剤、および(3) 下記一般式(1)

【化1】



[式(1)中、R¹は炭素数2または3のアルキレン基を示し、R²は炭素数1～4のアルキル基、アセチル基またはプロピオニル基を示し、R³は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基またはハログン原子を示し、aは1または2を示し、bは0～5の整数である。]で表されるフェニルエーテル系溶剤による群から選ばれる少なくとも1種の第2の溶剤とを含有してなる溶液であることを特徴とする液晶配向剤。

【請求項2】 第2の溶剤が、エチレングリコールジエーテル系溶剤、ジエチレングリコールジエーテル系溶剤、プロピレングリコールジエーテル系溶剤、ジプロピレングリコールジエーテル系溶剤およびグリコールエーテルエステル系溶剤から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の液晶配向剤。

【請求項3】 請求項1記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜を具備してなる液晶表示素子。